

⑫ 公開特許公報(A)

平3-167306

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)7月19日

D 01 D 5/26
D 01 F 6/14
// D 01 D 5/08
D 04 H 1/42
1/72

D 7438-4L
Z 7199-4L
X 7438-4L
C 7438-4L
7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全19頁)

⑮ 発明の名称 微細繊維状物質

⑯ 特 願 平1-302040

⑰ 出 願 平1(1989)11月22日

⑱ 発 明 者 人 見 千 代 次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内
⑱ 発 明 者 金 子 明 成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内
⑱ 発 明 者 星 川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内
⑲ 出 願 人 アイ・シー・アイ・ジ 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル
ヤパン株式会社
⑳ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

微細繊維状物質

2. 特許請求の範囲

平均直径が0.5 μ m未満である実質的に無配向な微細繊維状物質。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、実質的に無配向な微細繊維状物質に関する。

更に詳細に説明すると、本発明による微細繊維状物質は、その微細性と分子配向性のないことを利用し、電気光学的特性のすぐれた、液晶物質に浸透された微細繊維状集合体を主体とする光散乱型液晶表示素子及び装置、プラスチックレンズなどの光学的等方性透明光学部品の補強材、耐衝撃性付与剤、或いは耐熱収縮性のすぐれた高強力繊維、更には酵素固定化などの機能性繊維や不織布などに用いられるものである。

〔従来技術〕

通常の紡糸法、例えば、熔融紡糸法にて、微細繊維状物質を作製しようとする、押出し量の減少、或いはノズルの小孔径化などにより、不安定性が増大し、連続した紡糸が困難になる。したがって、微細繊維状物質を得るための試みは、独自に長期にわたってなされてきた。

例えば、熔融紡糸法にて、ノズル孔径の他に、口金通過紡糸雰囲気、引取り条件、溶剤付与条件、位置などの最適化がはかられた。しかしながら、この方法による微細化も限界があり繊維状物質の平均径はせいぜい4 μ m程度である。

また、ポリエチレンテレフタレートなどの、特定のポリマーにおいて、延伸温度を見掛け最大結晶化温度プラス20～60℃にて延伸すると通常の方法での延伸倍率の10倍以上の高倍率延伸が可能になることを利用し、微細繊維を作製する方法が開発されている。但し、この方法では、微細繊維状物質に大きな複屈折が生じる。

更にポリマー溶液をその溶媒の沸点以上にて、高圧側から低圧側、或いは常圧中へ爆発的に噴出

させることにより微細繊維状物質を得る方法も知られている。この方法では、繊維状物質に大きな複屈折が生じ、かつ微細化の程度も大きくない。

更に、微細な繊維状物質を得る方法として、ノズルから押し出された熔融ポリマーを加熱空気にて噴出させるメルトブロー法が開発されている。この方法にては、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の比較的、微細な繊維状物質が得られるが、平均径の不均一性が大きい他に、繊維状物質に複屈折を生じる。微細化の程度も、まだ、不充分である。

平均径の均一な微細繊維状物質を得る方法としてポリマーの相分離を利用した高分子相互配列体繊維溶解法が発表されている。本方法の繊維状物質は、1本のノズルから複数本の微細繊維状物質を形成する“島”ポリマー成分とその“島”ポリマー成分を内部に均一に分配されている“海”ポリマー成分を紡糸し、そののち、“海”ポリマー成分のみを溶解、除去する方法にて得るものであり、充分な機械強度を有する微細繊維状物質は更に延伸して得られる。この方法は、好みの平均径

及び形状を有する均一な繊維状物質を得ることができる。

しかしながら平均径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微細繊維状物質を得るためには、不充分であり、更に延伸による細化が行なわれている。このため、繊維状物質に大きな複屈折が生じるという問題を生じる。

また、高電圧をノズルを介してポリマー、或いはポリマー溶液に印加する静電紡糸法も別用途を目的に開発されてきたが、微細繊維状物質の観点からも、有望と思われる。しかしながら今までに知られている静電紡糸法から得られる繊維状物質は多くの点で問題を有している。

例えば、特公昭53-28548においては、無端の電極を用いた静電紡糸法により繊維フィルターを目的として最少 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ の微細繊維状物質が得られているが、繊維状物質の外径のバラツキが大きく、また繊維状物質の長さ方向の均一性も不充分である。

この主因は、溶媒としめて、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミド、

などを使うため、蒸発速度が、速すぎるため、或いは、表面張力が大きすぎるため等と考えられる。

また特公昭62-11861号、同62-61703号、同63-543号、特開昭55-76156号、同63-89165号に記載の繊維状物質はいずれもその直径が細くとも $1\text{ }\mu\text{m}$ であり、応用される分野からの要求より太い。

また、この場合も溶媒はジメチルホルムアミド、ジメチルホルムアミド/ブタノン(3:2)等の高い表面張力を有するもののみを用いるという問題点を有している。

また、特開昭56-501325号においては、加熱することによりポリマーを熔融させて静電紡糸するもので、溶媒を使用していない。この場合は紡糸繊維状物質の平均径も $5\text{ }\mu\text{m}$ と大きく、形成された繊維状物質の複屈折が大きくなる。

以上、述べたように、ポリマー溶液を用いた静電紡糸法は実質的に無配向の微細繊維状物質を得るには、適切な方法と考えられるが、現状では、多くの点で不充分であった。

(本発明の解決しようとする課題)

本発明は、これら従来技術の有する欠点を解消し、実質的に無配向な(即ち、複屈折の小さな)巾広い実際の用途に供せられる微細未延伸繊維状物質を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記の様な課題を解決すべく、種々検討を重ねた結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、静電紡糸法を用いて平均径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である^{実質的に}無配向な微細繊維状物質を得ることである。

本発明について、更に詳細に検討する。

本発明の微細繊維状物質作製に用いる静電紡糸装置の基本的構成の一例を第1図を用いて説明する。

内部に金属端子1を設けたノズル2にポンプ3にて制御された一定量のポリマー溶液4が、絶縁物質からなるチューブ5により供給される。ポリマー溶液4には、ノズル2を通して一端6を接地した高電圧発生装置7により高電圧が印加される。

ノズル先端8より押し出されたポリマー溶液は、高荷電のため、その一端を接地された対向電極9に引き出され、この引力及びポリマー溶液内部の静電的反撥、更には溶媒の揮散にて微細繊維状物質10が形成され、対向電極上9に巻き取られる。

なお、形成された微細繊維状物質10は、第2図に示すように対向電極上9に堆積され、不織布状の繊維状集合体11を形成することもある。

実質的に無配向な微細繊維状物質を得るために紡糸に用いられたポリマー溶液は、適切な範囲の粘度、表面張力及び蒸発速度を有する。本発明で用いられるポリマー溶液の表面張力は27.5dynes/cm以下、好ましくは、27.0dynes/cm以下である。27.5dynes/cm以上では、形成される繊維状物質中に粒子状の凸部を含み、均一な繊維状物質とはならない。

また、蒸発速度は、酢酸ブチルを100としたとき240以下、好ましくは、230以下である。蒸発速度が240より速くなると、繊維状物質の平均径が大きくなり、平均径が0.5 μm未満の微細な繊

維状物質が得られないと同時に、形成された繊維状物質に分子配向が生じるようになる。

また、本発明で用いられるポリマー溶液の溶液粘度は300CPS～25CPS、好ましくは290CPS～30CPSである。

溶液粘度が300CPSより大きくなると繊維状物質の直径が大きくなり、平均径が0.5 μm以下の微細な繊維状物質が得られなくなると同時に、形成された繊維に複屈折を生じるようになる。また、~~溶液~~粘度が25CPSより低くなると繊維中に粒子の凸部を生じ、均一性のすぐれた繊維とはならない。更にはなほだしい場合には、球状の粒子のみが、形成され繊維が形成されないことも有る。

本発明で用いられる分子配向性を示す複屈折率範囲は、 5×10^{-3} 以下、好ましくは 4×10^{-3} 以下である。 5×10^{-3} 以上では、通過光が繊維状物質を通過するときに生じる位相差が無視できないほどになり、また、加熱時の寸法収縮も同様に生じる。

上記の表面張力、蒸発速度、粘度は、何れも繊

製造
維状物質製造時の環境条件における紡糸液の値であり、液環境条件は、通常0～120℃好ましくは10～100℃、湿度30～90%、好ましくは40～65%、気圧0.8気圧～1.1気圧、好ましくは0.9～1.0気圧を意味する。

また、本発明で用いられる紡糸に用いられるポリマー溶液の表面張力、蒸発速度、粘度、及び複屈折は以下のように定義される。

ポリマー溶液の表面張力とは、ポリマ成分が全溶液中で占める重量が比較的少ないことから、溶媒の表面張力をもってその値とする。また混合溶媒においては、(各溶媒の重量比(%))×各溶媒の表面張力の総和を混合溶媒を用いたポリマー溶液の表面張力とする。

該ポリマー溶液の蒸発速度とは、当然、ポリマー溶液中の溶媒の蒸発速度を指すが、蒸発速度の定義が簡単ではない。本発明においては溶剤ハンドブック(産業図書、松田種光、箱島勝、鎌苅藤行)による近似式

蒸発速度 = (蒸気圧 × 分子量) / 11により蒸発

速度を定義する。したがって、真の蒸発速度を用いているとは言えないが、本発明では蒸発速度と称して、蒸気圧 × 分子量を問題にしていると考えてよい。また、混合溶媒においては表面張力と同様で、(各溶媒の重量比(%)) × 各溶媒の蒸発速度の総和で定義される。

該ポリマー溶液の粘度とは、ポリマー溶液を東京計器製B型粘度計BL-50により測定した値とする。

複屈折(Δn)は、鋭敏色検板を装着した偏光顕微鏡にて、得た軸方向に並べられた複数本(n 本)の繊維状物質のレターデーション値(R : nm)と、走査型電子顕微鏡から得た平均繊維径(D : μm)と^{から}以下の式にて導出した。

$$\Delta n = R / D \times n$$

複屈折は分子の配付性のパラメーターとして使われる。

本発明のポリマー溶液は、上記の表面張力、蒸発速度、粘度に関する限定を満足するポリマー組成物、溶剤、硬化剤及び光重合開始剤からなり、

必要に応じて

可塑剤などの添加物を含む。

本発明のポリマー溶液を構成するポリマー組成物は、溶媒、或いはモノマーに溶解するポリマー、オリゴマー或いは/及びモノマー及びそれらの混合物などである。

本発明のポリマー組成物の特徴は、その紡糸過程にてポリマー組成物そのもの、或いは溶剤或いはモノマーで希釈された溶液状態にて適当な流動性を示すことが不可欠であると同時に、第1図、第2図の対向電極上では、形成された繊維状物質は、すでに粘着性を示さない固体状の性質を示すことである。

このような、性質は、ポリマー或いはポリマー混合物の場合は、何ら問題はないが、オリゴマー或いはモノマーは、液体或いは粘稠固体を示すことが多いため、しばしば問題を生じる。したがって上記のオリゴマー、或いはモノマーは、例えば、上記、オリゴマー、或いはモノマーを単独で、或いは溶媒に溶解したあとで、紡糸し、形成された繊維状物質が第1図または第2図の対向電極9に

到達する直前の空間にて、紫外線架橋などの方法にて硬化させられる。

なお、上記オリゴマー、或いはモノマーは、紡糸条件下にて爆発しないものを選ぶことは当然である。

また、直径の細い微細繊維状物質を得るためには、ポリマー溶液中のポリマー組成物濃度が低い方が適切な場合もあり、該ポリマー組成物濃度は、該溶液の粘度にも依存するが、40%以下が好ましい。

用いられるポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、種々のセルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性ポリマーが挙げられる。

オリゴマー或いはモノマーとしては、上記熱可塑性ポリマーの低分子量オリゴマーの他に、ポリ

マー形成性硬化性ビニル化合物、ポリマー形成性硬化性エポキシ化合物、ポリマー形成性硬化性ウレタン化合物などが挙げられる。

ポリマー形成性硬化性ビニル化合物としては、例えば、スチレン、酢酸ビニルなど、ラジカルにより重合硬化するものであれば特に制限はないが、特に好適な例として、次のような分子の末端ないし側面に(メタ)アクリロイル基を1個または2個以上有する硬化型アクリル系化合物を挙げることができる。

その第1は、ポリオール(メタ)アクリレート類であり、ポリオール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパンネオペンチルグリコール、ペンタエリスリトールなどと、(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

その第2は、ジオールとジカルボン酸とを縮合してえられる繰返し単位が2~20の末端ヒドロキシル基を有するポリエステルと(メタ)アクリル酸との反応生成物であるポリエステルジ(メタ)

アクリレート類である。

その第3は、ポリエポキシ化合物の(メタ)アクリル酸付加反応物であり、ポリエポキシ化合物としては、多価アルコールあるいはビスフェノールAなどのヒドロキシル基含有化合物とエピクロルヒドリンとから誘導されるポリグリシジルエーテル類あるいは多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとから誘導されるポリグリシジルエーテル類などのポリエポキシ化合物類が挙げられる。

その第4は、多官能ウレタンアクリレート類であり、これらはポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系モノマーまたは(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを含有するオリゴマーとを反応させてえられるものである。

その第5は、(メタ)アクリル系モノマー類であり、その例としては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ヘキシルなどである。

その第6は、無水マレイン酸などの不飽和多価

カルボン酸と他の多価カルボン酸および多価アルコールとを縮合してえられる、いわゆる不飽和ポリエステルである。

更に光二量化する事により重合硬化するその他の、例えば、ポリケイ酸ビニル、ポリシナミリデン酢酸ビニル、フェニレンジアクリル酸エステルなどが挙げられる。

また、本発明に用いる光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイルn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ナフトキノン、ベンゾフェノン、ピバロインエチルエーテル、ベンゾイルパーオキシド、p-tert-ブチルジクロロキアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシブチルフェノン、ジベンソスロン、ベンゾフェノンアミン系(N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミンなど)などがあげられ、その配合量は組成物中おおよそ1~10重量%の範囲から適宜適量選択する。

ルアミン、及びそれらの変性物など、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン及びその変性物、m-キシレンアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン及びその変性物などのポリアミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水クロレンジック酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメート)、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物などの酸無水物、フェノールノボラック、ポリメルカプトンなどが挙げられる。また触媒型としては、2,4,6-トリス(ジメチルアミノ)メチルフェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、BF₃、モノエチルアミン錯体などが挙げられる。

本発明では、上に挙げたポリマー形成性硬化性ビニル化合物及び光重合開始剤、或いはポリマー

また、ポリマー形成性硬化性エポキシ化合物は、繊維状集合体形成時に固体状を呈するものが好ましく、例えば、エポキシ当量が150~5000の範囲である**ビスフェノールAジグリシジルエーテル**、**ビスフェノールFジグリシジルエーテル**、**ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル**、**ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル**、**フタル酸ジグリシジルエステル**、**ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル**などの2官能性エポキシ化合物、エポキシ当量が130~350の範囲である**トリグリシジリイソシアヌレート**、**テトラグリシジリアミノジフェニルメタン**、**テトラグリシジルメタキシレンジアミン**などの多官能性エポキシ樹脂が例示される。

また、本発明に用いられるポリマー形成性硬化性エポキシ化合物の硬化剤は、該エポキシ化合物と共に、繊維状集合体形成時に固体状を呈するものが好ましく、例えば、重付加型としては、**ジエチレントリアミン**、**トリエチレンテトラミン**、**テトラエチレンペンタミン**、**ジエチルアミノプロピ**

形成性硬化性エポキシ化合物及び硬化剤、或いはポリマー形成性硬化性イソシアネート化合物及び硬化剤は、形成繊維状物質の使用目的を考慮して、それぞれ単独、或いは複数の組合わせを行なえばよい。

本発明に用いる溶剤は、前述したごとく、紡糸後、繊維状物質を形成する直前の空間中で、蒸発、飛散することが不可欠であり、この目的から沸点温度が150℃以上の揮発しにくい溶媒を単独で、或いは、そのような溶媒が混合比20%以上を占める混合溶媒では、使用することは好ましくない。

本発明に用いられる溶剤としては、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチ

ルセロソルブなどのセロソルブ類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、N, N'-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、メチレンクロライド、クロロホルムなどの塩素系溶媒などの溶媒の中から蒸発速度、表面張力などを考慮して単独もしくは、多成分混合系で使用する。

また、本発明で用いられるポリマー溶液は、繊維状物質形成時、或いは、使用時に必要な改良を考慮した改質剤を含んでいてもよい。具体的には、界面活性剤、希釈剤、増粘剤、紫外線吸収剤、色素、硬化促進剤などを含んでもよい。

折は 10×10^{-1} と極めて大きかった。

以上のポリマー溶液を、第1図にて、概説した静電紡糸装置を用いて紡糸し、繊維状物質を形成する。チューブ5を通してノズル2に供給されるポリマー溶液の量は、ノズルの先端8の孔径、印加電圧量などに依存するが、通常 $0.2 \text{ ml} \sim 40 \text{ ml/hr}$ 好ましくは $0.5 \text{ ml} \sim 20 \text{ ml/hr}$ である。 40 ml/hr 以上では、ポリマー溶液に十分な電荷が得られず、細化が不十分になり、結果的に、平均径 $0.5 \mu\text{m}$

以上の繊維状物質となり、微細繊維状物質は得られない。他方 0.2 ml/hr 以下の場合には、ノズル先端にて細化前のポリマー溶液からの溶媒の蒸発、飛散が大きく、表面が部分的に乾燥し、粒子状凸部を有する不均一な繊維状物質が得られる。

金属端子1を通してノズル2に印加される高電圧は、使用する繊維状物質の用途に依存するが、 $5 \text{ kv} \sim 45 \text{ kv}$ の範囲であり、好ましくは $10 \text{ kv} \sim 40 \text{ kv}$ である。

$10 \text{ kv} \sim 40 \text{ kv}$ の範囲では、形成される繊維状物質の直径に大きな影響を与えない。 45 kv 以上では、電荷が多すぎるためか紡糸状態が不安定になる。 5 kv 以下では、細化が生じず、繊維状物質は形成されず、液滴が落下する。

(実施例)

以下に、実施例に基いて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてポリビニルブチラール（西独ヘキスト社製、B60T）

を用い、これをn-プロピルアルコールとアセトニトリルとの重量比で1:1の混合溶媒に溶解し10%溶液を得た。この溶液の 25°C での蒸発速度は234、表面張力は 21.5 dynes/cm 、粘度は70CPSであった。その後、静電紡糸装置を用いて上記ポリマー溶液の流量 2.0 cc/hr 、ノズル電圧 25 kv DC で 5 m/sec の速度で巻き取りロールに巻取った。

得られた繊維状物質を走査型電子顕微鏡を用いて測定したところ平均直径は $0.20 \mu\text{m}$ であり、また $0.5 \mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は、頻度、確率的測定の結果、確率的に95%であった。

また、粒子状凸部の体積比率は4%であった。偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折は 1.2×10^{-1} であった。

更に、この繊維状物質の浸漬法による屈折率評価法にて得た屈折率は1.515であった。

比較例1

実施例1において、使用した混合溶媒の代りに、溶媒としてn-プロピルアルコールを用い、6%

溶液を得た。このポリマー溶液の 25°C での蒸発速度は200、表面張力は 21.7 dynes/cm 、粘度は150CPSであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。

得られた繊維状物質の平均直径は $0.31 \mu\text{m}$ で、粒子状凸部の体積比率は40%と増加した。

比較例2

比較例1において、ポリマー濃度を6%とした代りに、9%のポリマー溶液を用いた。このポリマー溶液の蒸発速度、表面張力は比較例1とほぼ同じであり、粘度は170CPSであった。得られた繊維状物質の平均直径は $0.60 \mu\text{m}$ と大きくなり、粒子状凸部の体積比率は、5%であった。また直径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は確率的に25%であった。

実施例2

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてポリビニルブチラール（積水化学工業株式会社製、BM5）を用い、これをシクロヘキサノンとアセトニトリル

との重量比で1:1の混合溶媒に溶解し7%溶液を得た。この溶液の25℃での蒸発速度は183、表面張力は27.0dynes/cm、粘度は64CPSであった。以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。

得られた繊維状物質の平均直径は0.45μmで、粒子状凸部の体積比率は5%であった。また、直径0.5μm未満の繊維状物質は確率的に86%であった。偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折率は、 1.3×10^{-3} であった。

比較例3

実施例2において、使用した混合溶媒の代りに溶媒としてシクロヘキサノン、メタノール、アセトンを重量比46:53:1で混合した溶媒を用い、8%溶液を得た。このポリマー溶液の25℃での蒸発速度は182、表面張力は28.3dynes/cm、粘度は35CPSであった。

以下実施例2と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。

得られた繊維状物質の平均直径は0.30μmで、

粒子状凸部の体積比率は45%と増加した。

比較例4

比較例3において、ポリマー濃度を8%とした代りに、11%のポリマー溶液を用いた。このポリマー溶液の蒸発速度、表面張力は比較例3とほぼ同じであり、粘度は185CPSであった。得られた繊維状物質の平均直径は0.50μmと大きくなり、粒子状凸部の体積比率は5%であった。また直径0.5μm未満の繊維状物質は確率的に35%であった。

実施例3

繊維状物質を形成するための固体ポリマーとして、ベヘニルメタクリレート50部、エポキシエステル3002A（共栄社油脂製：ビスフェノールAポリオキシエチレン） $\xrightarrow{2}$ モル付加物のジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物）25部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート10部、ポリメチルメタクリレート（住友化学製：スミベックスB MH0）15部の混合物を用い、これをn-プロピルアルコールとアセトニトリルとの重量比で1:1

の混合溶媒に溶解し10%溶液を得た。この溶液の25℃での蒸発速度は234、表面張力は21.5dynes/cm、粘度は70CPSであった。

光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル0.1gを100gの上記硬化性ビニル化合物溶液に加え、一様に溶解するまでかきまぜた。

以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。その後、この繊維状物質を高圧水銀灯（理工化学社製：UVL-400P）により約1分間露光し架橋処理を行なった。

得られた繊維状物質の平均直径は0.27μmで、粒子状凸部の体積比率は0%であった。また、直径0.5μm未満の繊維状物質は確率的に90%であった。偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折は 1.0×10^{-3} であった。

更に、この繊維状物質の浸漬法による屈折率評価法にて得た屈折率は1.499であった。

実施例4

繊維状物質を形成するためのポリマーとして、ポリアクリロニトリル（SCIENTIFIC POLYMER PRODU

CT社製）を用い、これをN,N-2-メチルホルムアルデヒドとアセトニトリルとの重量比を4:6の混合溶媒に溶解し7%溶液を得た。この溶液の25℃での蒸発速度は208、表面張力は25.5dynes/cm、粘度は87CPSであった。

以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。得られた繊維状物質の平均直径は0.45μmで、粒子状凸部の体積比率は4%であった。また、直径0.5μm未満の繊維状物質は確率的に81%であった。偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折は 23×10^{-3} であった。

実施例5

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてポリエチレンテレフタレート（東洋紡績製：RF 500 ~~500~~）を用い、これをフルオロイソプロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、i-ブタノールとの重量比で18:32:50の混合溶媒に溶解し、~~6~~6%溶液を得た。この溶液の10℃での蒸発速度は229、表面張力は26.6dynes/cm、粘度は105CPSであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。得られた繊維状物質の平均直径は $0.44\mu\text{m}$ で、粒子状凸部の体積比率は6%であった。また、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は確率的に82%であった。偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折は 3×10^{-3} であった。

比較例5

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてベヘニルメタクリレート75部、エポキシエステル3002A(共栄社油脂製：ビスフェノールAポリオキシエチレン)2モル付加物のシグリシジルエーテルへのアクリル酸付加物)25部、ペンタエリスリールテトラアクリレート10部、を用いた。

なお、光重合開始剤としてベンゾイルエチルエーテル1部を上記ペンタエリスリールテトラアクリレート中に溶解してある。

上記硬化型ビニル化合物を 80°C に加温し液状にした上で攪拌混合した。この温度に保った状態で、同じく加温された静電紡糸装置を用いて、上記溶融ポリマーを流量 1.0 cc/時 、ノズル電圧 25KV_{DC}

で紡糸し、繊維状物質を得た。

その後、実施例3と同様にして該繊維状物質の架橋処理を行なった。

得られた繊維状物質の平均直径は $0.40\mu\text{m}$ で粒子状凸部の体積比率は0であった。また、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は確率的に60%であった。但し偏光顕微鏡にて測定した繊維状物質の複屈折は 10×10^{-3} と極めて大きかった。

| | 単 位 | 実 施 例 | | | | | 比 較 例 | | | | |
|-------------------------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------|------|------|------|---------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 繊維状物質 | | | | | | | | | | | |
| 平均繊維径 | μm | 0.20 | 0.45 | 0.27 | 0.45 | 0.44 | 0.31 | 0.60 | 0.30 | 0.50 | 0.40 |
| 0.5 μm 未満の繊維状物質の割合 | % | 95 | 80 | 90 | 81 | 82 | — | 25 | — | 35 | 60 |
| 粒子状凸部の割合 | % | 4 | 5 | 0 | 0 | 6 | 4.0 | 5 | 45 | 5 | 0 |
| 複 屈 折 | | 1.2×10^{-3} | 1.3×10^{-3} | 1.0×10^{-3} | 2.3×10^{-3} | 3.0×10^{-3} | — | — | — | — | 10×10^{-3} |
| 屈 折 率 | | 1.515 | 1.515 | 1.499 | 1.53 | | — | — | — | — | — |
| 蒸 発 速 度 | — | 234 | 183 | 234 | 208 | 229 | 200 | — | 182 | — | — |
| 表 面 張 力 | dynes/cm | 21.5 | 27.0 | 21.5 | 25.5 | 26.6 | 21.7 | — | 28.3 | — | — |
| 粘 度 | CPS | 70 | 64 | 70 | 87 | 105 | 67 | 170 | 35 | 185 | — |

〔発明の効果〕

以上に述べたように本発明の蒸発速度、表面張力、或いは粘度を調整したポリマー溶液を用いて静電紡糸法にて得た繊維状物質は、平均径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、また実質的に複屈折を生じないため、更に、延伸してより微細繊維状物質を製造することができるとともに、巾広い種々の用途に用いられる。

(1) 液晶に浸透された微細繊維状集合体を主体とする被浸透性物体層を有する散乱型液晶装置。

この方式は、基本的には液晶分子の常光屈折率と支持媒体の屈折率とを一致させ、電圧を印加して液晶分子の配向が揃うときには透明状態を表示し、電圧無印加のときには液晶分子の配向の乱れによる光散乱状態を表示するものである。無配向性のかつ、可視光線の波長以下の直径の微細繊維状物質を用いることにより、上記の屈折率の一致を、緩和させ、かつ電圧印加時の透明性を格段に向上させることができる。

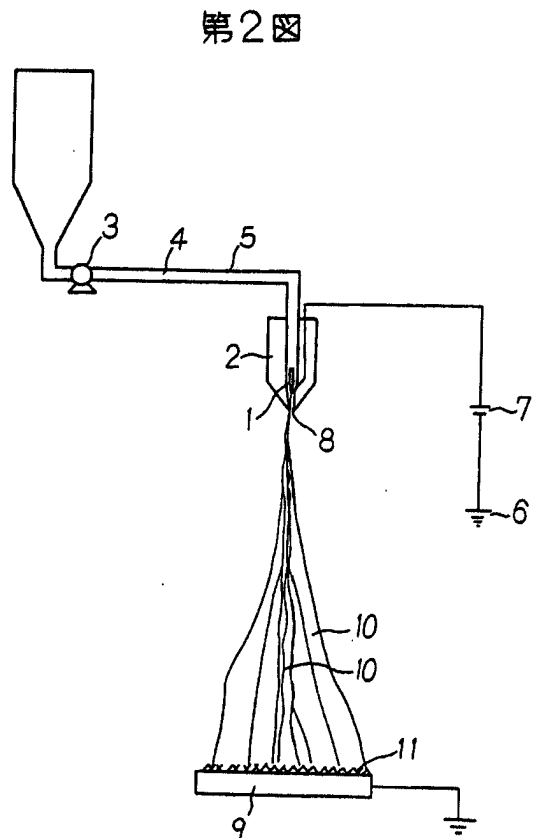
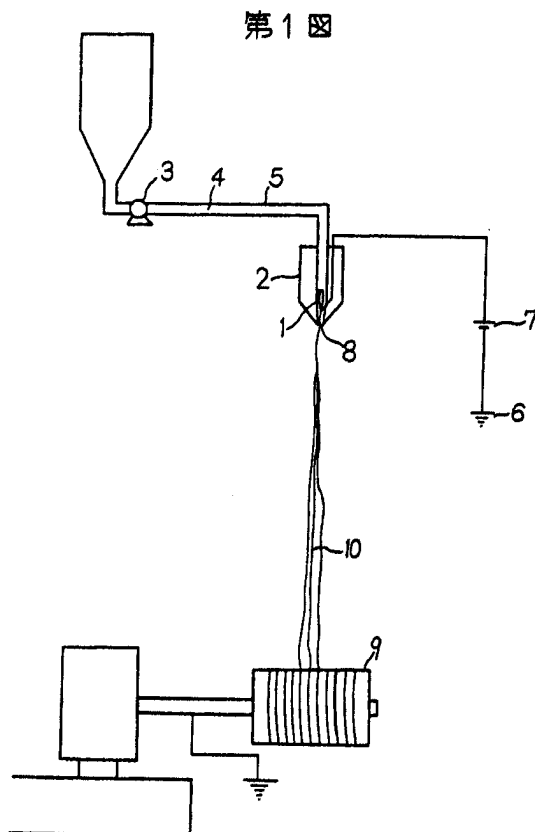
(2) 光学的等方性透明材料

無配向性のかつ、可視光線の波長以下直径の微細繊維状物質はマトリックス材料との屈折率一致を厳密にしなくても、微細繊維状物質とマトリックス材料との間での光散乱を生じず、また、光の位相を変化させないため、光学部品としてのプラスチックレンズ、或いはコンタクトレンズなどの光学的等方性透明光学部品の補強材、柔軟性付与材、或いは耐衝撃性付与材に用いられる。

その他、寸法安定性のすぐれた高強度繊維状物質或いは繊維表面に結合された酵素、微生物、或いは機能性官能基を利用した不織布、或いは繊維状集合体などに用いられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明による微細繊維状物質を製造する方法を略図的に示した図である。



手続補正書 (方式)

手続補正書 (自発)

平成 2 年 3 月 2 2 日

平成 3 年 2 月 2 1 日

特許庁長官 殿

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願第 302040 号

1. 事件の表示

平成 1 年 特許願第 302040 号

2. 発明の名称

微細繊維状物質

2. 発明の名称

超極細繊維状物質

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号
パレスビル

住 所

東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号
パレスビル

名 称

アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

名 称

アイ・シー・アイ・ジャパン株式会社

4. 代 理 人

〒105 住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 1 5 号
物産ビル別館 電話 (591)0281

4. 代 理 人

〒105 住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 1 5 号
物産ビル別館 電話 (591)0281

(5945)氏 名

八 木 田

茂



(5945)氏 名

八 木 田

茂



5. 補正命令の日付

平成 2 年 2 月 1 3 日

6. 補正の対象

明細書第 31 頁

7. 補正の内容

タイプ印書により浄書したもの

明細書の浄書内容に変更なし



5. 補正の対象

明細書の発明の名称の欄及び明細書全文

6. 補正の内容

- (1) 発明の名称を「超極細繊維状物質」と補正する。
- (2) 明細書全文を別紙のとおり補正する。

明 細 書

1. 発明の名称

超極細繊維状物質

2. 特許請求の範囲

1 平均直径が $0.5 \mu m$ 未満である実質的に無配向な超極細繊維状物質

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、実質的に無配向な超極細繊維状物質に関する。

更に詳しくは、本発明による超極細繊維状物質は、その超極細性と分子無配向性を利用し、電界印加時の透明性の優れた、液晶物質を含浸された超極細繊維状集合体を主体とする光散乱型液晶表示素子及び装置、プラスチックレンズなどの光学的等方性透明光学部品の補強材、耐衝撃性付与剤、あるいは耐熱収縮性の優れた高強度繊維、さらには酵素固定化などの機能性繊維や不織布などに用いられるものである。

(従来技術)

従来知られている通常の熔融紡糸法で押し出し量を減少し、ノズルを小孔径化するなどして超極細繊維状物質を作製しようとする、紡糸の不安定化が増大し、連続紡糸が困難になることが知られている。したがって、超極細繊維状物質を得るための試みは、長期間にわたって種々なされてきた。

例えば、熔融紡糸法にてノズル孔径の他に、口金濾過紡糸雰囲気条件、引き取り条件、溶剤付与条件、位置などの最適化が図られた。しかしながら、この方法による超極細化にも限界があり、繊維状物質の平均直径はせいぜい $4 \mu\text{m}$ 程度が限度であった。

また、ポリエチレンテレフタレートなどの特定のポリマーにおいて、延伸温度を見かけ最大結晶化温度より $20 \sim 60^\circ\text{C}$ 高い温度で行うと、通常の方法での延伸倍率の10倍以上の高倍率延伸が可能になることを利用して超極細繊維状物質を作製する方法も開発されてきたが、この方法によると超極細繊維状物質に大きな複屈折が生じる。

成分のみを溶解、除去することにより得られるものである。この方法は、均一な平均直径及び形状を有する繊維状物質を得ることができる。しかしながら、このままでは平均直径 $0.5 \mu\text{m}$ 未満の超極細繊維状物質を得ることは不可能であり、更に延伸工程を経ることにより初めて可能となる。このため得られた繊維状物質は大きな複屈折が生じるという問題があった。

また、高電圧をノズルに印加してポリマー、あるいはポリマー溶液に荷電する静電紡糸法も開発されてきた。この方法は超極細繊維状物質を得る方法として有望な方法と考えられているが、下記に説明するように多くの点で問題を有していた。

例えば、特公昭53-28,548号においては、無端の電極を用いた静電紡糸法により繊維フィルターを目的とする最少平均直径 $0.4 \mu\text{m}$ の超極細繊維状物質が得られているが、繊維状物質の直径のバラツキが大きく、また繊維状物質の長さ方向の均一性も不十分であった。

これらの主な原因は、溶媒として塩化メチレン

更に、ポリマー溶液をその溶媒の沸点以上の温度で、高圧側から低圧側、あるいは常圧中に爆発的に噴出させることにより超極細繊維状物質を得る方法も知られている。しかしこの方法でも、得られた繊維状物質に大きな複屈折が生じ、また超極細化の程度も大きくない。

また更に、超極細繊維状物質を得る方法として、ノズルから押し出された熔融ポリマーを加熱空気で噴出させるメルトブロー法が開発されてきた。この方法では、平均直径 $1 \mu\text{m}$ 以下の比較的極細な繊維状物質が得られるが、直径の均一性が悪く、また繊維状物質に複屈折を生じる。極細化の程度も、不十分である。

直径の均一な極細繊維状物質を得る方法として、ポリマーの相分離を利用した高分子相互配列体繊維溶解法が既に発表されている。この方法の繊維状物質は、1本のノズルから複数本の極細繊維状物質を形成する“島”ポリマー成分とその“海”ポリマー成分を内部に均一に分散している“海”ポリマー成分を紡糸し、次いで“島”ポリマー

、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミドなどを使用するため、溶媒の蒸発速度が速すぎる、あるいは溶媒の表面張力が大きすぎる、こと等によると考えられる。

また、特公昭62-11,861号、同62-61,703号、同63-543号、特開昭55-76,156号、同63-89,165号に記載されている繊維状物質は、いずれもその平均直径が最少の場合でも $1 \mu\text{m}$ であり、その極細性は不十分であった。また、これらの場合も、使用された溶媒はジメチルホルムアミドやジメチルホルムアミド/ブタノン(3:2)混合溶媒等、高い表面張力を有するものを用いていた。

また、特開昭56-501,325号は、加熱することによりポリマーを熔融させて静電紡糸するものであるが、この場合得られた繊維状物質の平均直径は $5 \mu\text{m}$ と大きく、また大きな複屈折を有する性状のものであった。

(発明が解決しようとする問題点)

以上述べたように、ポリマー溶液を用いた静電紡糸法は、実質的に無配向の超極細繊維状物質を

得るために有望な方法と考えられるが、得られた繊維状物質は、その平均直径の大きさ、直径の均一性、物性等に多くの問題点を有していた。

本発明は、これら従来技術が持っていた問題点を解消し、実質的に無配向な（すなわち、複屈折の小さな）幅広い用途がある未延伸の超極細繊維状物質を提供するものである。

（問題を解決する手段）

本発明者らは、上記のような課題を解決すべく静電紡糸法にて、ポリマー溶液の表面張力、蒸発速度及び粘度を中心に種々検討を重ねた結果、平均直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満である実質的に無配向な超極細繊維状物質を得ることができた。

以下、本発明の超極細繊維状物質について、更に詳細に述べる。

まず、本発明の超極細繊維状物質を作製するのに用いる静電紡糸装置の基本的構成の一例を第1図を用いて説明する。

内部に金属端子1を設けたノズル2にポンプ3にて制御された一定流量のポリマー溶液4が、絶

縁物質からなるチューブ5を通して供給される。ポリマー溶液4にはノズル2を介して一端を接地6した高電圧発生装置7により高電圧が印加される。ノズル先端8より押し出されたポリマー溶液は、それ自身が持つ高荷電のため、一端が接地された対向電極9に引き出され、この引力、ポリマー溶液自身の静電氣的反発及び溶媒の揮散により超極細繊維状物質10が形成され、対向電極上に巻き取られる。

なお、形成された超極細繊維状物質は、第2図に示すように対向電極9上に堆積され、不織布状の繊維状集合体11を形成することもある。

実質的に無配向な超極細繊維状物質を作製するために紡糸に用いられるポリマー溶液は、適切な範囲の粘度、表面張力及び蒸発速度を持たなければならない。

本発明で用いられる紡糸に用いられるポリマー溶液の表面張力は 27.5 dyne/cm 以下、好ましくは 27.0 dyne/cm 以下である。 27.5 dyne/cm 以上では、形成される繊維状物質中に粒子状の凸部を含む

か、あるいは球状の粒子のみが形成され、均一な繊維状物質は得られない。

また、蒸発速度は、 240 以下、好ましくは 230 以下である。蒸発速度が 240 より大きくなると、繊維状物質の平均直径が大きくなり、平均直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の超極細繊維状物質が得られないと同時に、形成された繊維状物質に分子配向が生じるようになる。

また、本発明で用いられるポリマー溶液の溶液粘度は $20\sim 1500\text{ cps}$ 、好ましくは $30\sim 1300\text{ cps}$ 、さらに好ましくは $30\sim 290\text{ cps}$ である。

溶液粘度が 1500 cps より大きくなると繊維状物質の直径が大きくなり、平均直径が $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の超極細繊維状物質が得られないと同時に、形成された繊維状物質に複屈折が生じるようになる。溶液粘度が 20 cps より低くなると繊維状物質中に粒子状の凸部を生じ、均一性の優れた繊維状物質は得られない。また、はなはだしい場合には、球状の粒子のみが形成され繊維状物質が形成されないこともある。

本発明の超極細繊維状物質の分子配向性を示す複屈折率の範囲は、 0.1 以下、好ましくは 0.04 以下である。 0.1 以上では、光が繊維状物質を透過するときに生じる位相差が無視できないほどになり、また加熱時の寸法収縮も同様に大きくなる。

上記の表面張力、蒸発速度、粘度は、いずれも繊維状物質製造時の環境条件における紡糸に用いられるポリマー溶液（紡糸液）の値であり、該環境条件は、通常温度 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 25^\circ\text{C}$ 、湿度 $30\sim 90\%$ 、好ましくは $40\sim 65\%$ 、気圧 $0.8\sim 1.1$ 気圧、好ましくは $0.9\sim 1.0$ 気圧を意味する。

また、本発明で用いられる紡糸に用いられるポリマー溶液の表面張力、蒸発速度、粘度及び複屈折は以下のように定義される。

ポリマー溶液の表面張力とは、繊維形成物質であるポリマーが紡糸液中で占める割合が比較的小さいことから、溶媒の表面張力をもってその値とする。また混合溶媒の表面張力は、（各溶媒の重量比（ $\%$ ） \times 各溶媒の表面張力）の総和を混合溶

媒を用いた紡糸液の表面張力とする。

ポリマー溶液の蒸発速度とは、ポリマー溶液中の溶媒の蒸発速度を指すが、本発明においては、溶剤ハンドブック（産業図書刊、松田種光、箱島勝、鎌田順行編）による近似式

$$\text{蒸発速度} = (\text{蒸気圧} \times \text{分子量}) / 11$$

を用い、25℃での酢酸ブチルの蒸発速度を100とした酢酸ブチルに対する相対値である。これは、真の蒸発速度ではないが、本発明では蒸発速度として、蒸気圧×分子量を問題にしていると考えて良い。また、混合溶媒においては、表面張力と同様に、（各溶媒の重量比（%）×各溶媒の蒸発速度）の総和を混合溶媒の蒸発速度とする。

また粘度は、紡糸液を東京計器製B型粘度計BL-50により、25℃で測定した値である。

複屈折（ Δn ）は、レターデーション値（ $R : nm$ ）と繊維状物質の平均直径（ $D : \mu m$ ）とから以下の式にて算出された値である。

$$\Delta n = R / (D \times \pi)$$

レターデーション値の測定は、その絶対値が小

程にてポリマー組成物そのもの、あるいは溶媒及び／またはモノマーで希釈された溶液状態で適当な流動性を示すことが不可欠であると同時に、第1図、第2図に示された対向電極に到達した時には、形成された繊維状物質はすでに粘着性を示さない固体の性質を示さなければならない。

この性質は、ポリマー組成物がポリマーあるいはポリマーの混合物からなる場合にはなんら問題を生じないが、該ポリマー組成物がオリゴマーあるいはモノマーを含む場合には、該組成物が液体あるいは粘質な固体の性質を示すこともあり、その場合は、紡糸により形成された繊維状物質が対向電極9に到達する直前の空間にて、紫外線架橋などの方法にて硬化させられる。

また、上記モノマーあるいはオリゴマーは、紡糸条件下で揮発しないものを選ぶことは当然である。

また、本発明の細い超極細繊維状物質を得るためには、ポリマー溶液中のポリマー組成物の濃度が低い方が適切である場合もあり、該ポリマー組

さい場合には鋭敏色検板法を用い、無配向時の赤色からの色のずれとして通常の色スペクトルチャートから読み取ることにより得られる。本発明では、超極細繊維状物質でありかつ配向性が小さいため、鋭敏色検板を装置した偏光顕微鏡の視野下に複数本（ n 本）の重ねられた繊維状物質全体のレターデーション値を上記のように色のずれから読み取ることができる。また繊維状物質の平均直径は走査型電子顕微鏡にて測定される。

複屈折は、分子の配向性のパラメーターとしての意味を有する。

本発明のポリマー溶液は、上記の表面張力、粘度に関する限定を満足するポリマー組成物、溶媒、硬化剤、光硬化剤等からなり、必要に応じて可塑剤などの添加剤を含んでも良い。

本発明のポリマー溶液を構成するポリマー組成物は、溶媒、あるいはモノマーに溶解するポリマー、オリゴマーあるいは／及びモノマー、及びこれらの混合物などである。

本発明のポリマー組成物の特徴は、その紡糸過

成物濃度はポリマー溶液の粘度にも依るが、40%以下が好ましい。

本発明に用いられるポリマーとしては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリ塩化ビニル、種々のセルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエチレンテフタレート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドなどの熱可塑性ポリマーが挙げられる。

本発明に用いられるオリゴマーあるいはモノマーとしては、例えば上記熱可塑性ポリマーのオリゴマーの他に、ポリマー形成性硬化性ビニル化合物、ポリマー形成性硬化性エポキシ化合物、ポリマー形成性硬化性ウレタン化合物などが挙げられる。

ポリマー形成性硬化性ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ジビニルベンゼン、酢酸ビニルなど、ラジカルにより重合硬化するものであれば特に制限はない。しかし特に好適な例として、

次のような分子の末端ないしは側鎖に(メタ)アクリロイル基(以下、(メタ)アクリロイル、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等と示す場合は、それぞれメタクリロイル及び/またはアクリロイル、メタクリレート及び/またはアクリレート、メタクリル酸及び/またはアクリル酸等を意味する。)を1個または2個以上有する硬化型アクリル系化合物を挙げることができる。

その第1は、ポリオール(メタ)アクリレート類であり、ポリオール例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパンなどと、(メタ)アクリル酸との反応生成物である。

その第2は、ジオールとジカルボン酸とを縮合して得られる繰り返し単位が2~20の末端ヒドロキシル基を有するポリエステルと(メタ)アクリル酸との反応生成物であるポリエステルジ(メタ)アクリレート類である。

その第3は、ポリエポキシ化合物の(メタ)アクリル酸付加反応物であり、ポリエポキシ化合物

としては、多価アルコールあるいはビスフェノールAなどのヒドロキシル基含有化合物とエピクロルヒドリンとから誘導されるポリグリシジルエーテル類あるいは多価カルボン酸とエピクロルヒドリンとから誘導されるポリグリシジルエーテル類などのポリエポキシ化合物類が挙げられる。

その第4は、多官能ウレタンアクリレート類であり、これらはポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基含有(メタ)アクリル系モノマーまたは(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを含有するオリゴマーとを反応させて得られるものである。

その第5は、(メタ)アクリル系モノマー類であり、その例としては、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ヘキシルなどである。

その第6は、無水マレイン酸などの不飽和多価カルボン酸と他の多価カルボン酸及び多価アルコールとを縮合して得られる、いわゆる不飽和ポリエステルである。

更に、光二量化するにより重合硬化するものも挙げることができ、それらは、例えばポリケイヒ酸ビニル、ポリシンナミリデン酸ビニル、フェニレンジアクリル酸エステルなどである。

また、本発明に用いる光重合開始剤としては、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ナフトキノン、ベンゾフェノン、ビパロインエチルエーテル、ベンゾイルパーオキシド、p-t-ブチルジクロアセトフェノン、1,1-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、 α -ヒドロキシブチルフェノン、ジベンゾスロン、ベンゾフェノン-アミン系(N-メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン等)などが挙げられ、その配合量は組成物中およそ1~10重量%の範囲から適宜適量選択する。

また、本発明に用いられるポリマー形成性硬化性エポキシ化合物は、繊維状物質形成時に固体の性質を示すものが好ましく、例えば、エポキシ当

量が150~5000の範囲であるビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロビスフェノールAジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの2官能性エポキシ樹脂、エポキシ当量が130~350の範囲であるトリグリシジルイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジルメタキシレンジアミンなどの多官能エポキシ樹脂が例示される。

また、本発明に用いられるポリマー形成性硬化性エポキシ化合物の硬化剤は、該エポキシ化合物と同様に、繊維状集合体形成時に固体の性質を示すものが好ましく、例えば、重付加型としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、及びそれらの変性物など、イソホロンジアミン、N-アミノエチルピペラジン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン

及びその変性物、*m*-キシレンアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン及びその変性物などのポリアミン、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビス(アンヒドトリメリット酸)エステル、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物などの酸無水物、ノボラック、ポリメルカプトンなどが挙げられる。また触媒型としては、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、BF₃・モノエチルアミン錯体などが挙げられる。

本発明では、上記のポリマー形成性硬化性ビニル化合物及び光重合開始剤、あるいはポリマー形成性硬化性エポキシ化合物及び硬化剤、あるいはポリマー形成性硬化性イソシアネート化合物及び硬化剤は、形成される繊維状物質の使用目的を考慮して、それぞれ単独あるいは複数種の組み合わせ

どのアミド類、メチレンクロライド、クロロホルムなどの塩素系溶剤などの溶媒の中から単独もしくは多成分混合系で使用できる。

また、本発明で用いられるポリマー溶液は、繊維状物質形成時あるいは形成された繊維状物質の使用目的に合わせて各種改質剤を含んでいても良い。具体的には、界面活性剤、希釈剤、増粘剤、紫外線吸収剤、色素、硬化促進剤等を含んでいても良い。

ポリマー溶液は、第1図に概説された静電紡糸装置を用いて紡糸し、繊維状物質が形成される。チューブ5を通してノズル2に供給されるポリマー溶液の量は、ノズル先端8の孔径や印加電圧等に依存するが、通常0.2～40cc/時、好ましくは0.5～20cc/時である。40cc/時以上では、ポリマー溶液に十分な荷電が得られず、極細化が不十分になり、平均直径0.5μm以上の繊維状物質しか形成されず、超極細繊維状物質は得られない。一方0.2cc/時以下の場合、ノズルの先端での極細化前のポリマー溶液からの溶媒の蒸発、飛散

せで用いられれば良い。

また、本発明に用いる溶媒は、前述したように紡糸後、繊維状物質を形成する直前の空間で蒸発、飛散させることが不可欠であり、この目的から沸点が150℃以上の揮発しにくい溶媒を単独で、あるいは混合比20%以上を占める混合溶媒として使用することは好ましくない。

本発明の繊維状集合体を形成せしめるに際し用いられる溶媒としては、水、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミドな

が大きく、表面が部分的に乾燥し粒子状の凸部を有する不均一な繊維状物質が形成される。

金属端子1を通してノズル2に印加される高電圧は使用する繊維状物質の用途に依存するが、5～45kVの範囲であり、好ましくは10～40kVである。10～40kVの範囲では、形成される繊維状物質の平均直径に大きな影響を与えないが、45kV以上では、荷電が多すぎるために依るものと考えられるが紡糸状態が不安定となる。一方5kV以下では、極細化が生じず、繊維状物質は形成されず液滴が落下する。

(実施例)

以下に、本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてポリビニルブチラール(HOECHST製、B60T)を用い、これを*n*-プロピルアルコールとアセトニトリルとの混合溶媒(1:1、重量比)に溶解させて10%溶液を得た。得られた溶液の25℃における蒸発速

度は234、表面張力は21.5dyne/cm、粘度は70cpsであった。この溶液を、第1図にその概略を示した静電紡糸装置を用いて、流量2.0cc/時、ノズル電圧25kV DC、で紡糸し、5m/秒の速度で巻き取りロールに巻き取った。

得られた繊維状物質の特性は表1にまとめているが、得られた繊維状物質の直径を走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて測定したところ、平均直径は $0.20\mu\text{m}$ であり、SEM測定に依る統計学的計算によって得られた $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は95%であった。また、粒子状凸部の体積比率は、繊維状物質全体に対して4%であった。

偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は 1.2×10^{-3} であった。更に、この繊維状物質の浸漬法による屈折率評価法(さまざまな屈折率を持つ等方性液体群(CARGILLE LAB 社; USA)に繊維状集合体を浸漬し、外観判定にて、浸漬された該繊維状集合体の透明性が最も高い等方性液体の屈折率を、その繊維状集合体の屈折率とす

得られた繊維状物質の直径をSEMを用いて測定したところ、平均直径は $0.60\mu\text{m}$ と大きくなり、粒子状凸部の体積比率は5%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は25%であった。

実施例2

繊維状物質を形成するためのポリマーとしてポリビニルブチラール(積水化学工業製、BM5)を用い、これをシクロヘキサンとアセトニトリルとの混合溶媒(1:1、重量比)に溶解させて7%溶液を得た。表1にまとめてあるように、得られた溶液の25℃における蒸発速度は183、表面張力は27.0dyne/cm、粘度は64cpsであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸装置を用いて繊維状物質を形成させた。

表1にまとめてあるように、得られた繊維状物質の平均直径は $0.45\mu\text{m}$ であり、粒子状凸部の体積比率は5%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は86%であった。偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は、

る方法)で得られた屈折率は1.515であった。

比較例1

実施例1において使用した混合溶媒の代わりに、イソプロピルアルコールを用い6%溶液を得た。表1にまとめてあるように、得られた溶液の25℃における蒸発速度は200、表面張力は21.7dyne/cm、粘度は150cpsであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸装置を用いて繊維状物質を形成させた。

得られた繊維状物質の直径をSEMを用いて測定したところ、平均直径は $0.31\mu\text{m}$ で、粒子状凸部の体積比率は40%と増加した。

比較例2

比較例1においてポリマー濃度を6%とした代わりに、9%のポリマー溶液を用いた。表1にまとめてあるように、この溶液の25℃における蒸発速度及び表面張力は比較例1と同じであり、粘度は170cpsであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸装置を用いて繊維状物質を形成させた。

1.3×10^{-3} であった。

比較例3

実施例2において使用した混合溶媒の代わりに、シクロヘキサン、メチルアルコール及びアセトンよりなる混合溶媒(46:53:1、重量比)に溶解させて8%溶液を得た。表1にまとめてあるように、得られた溶液の25℃における蒸発速度は182、表面張力は28.3dyne/cm、粘度は35cpsであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸装置を用いて繊維状物質を形成させた。

得られた繊維状物質の直径をSEMを用いて測定したところ、平均直径は $0.30\mu\text{m}$ で、粒子状凸部の体積比率は45%と増加した。

比較例4

比較例3におけるポリマー濃度8%の溶液の代わりに、11%のポリマー溶液を用いた。表1にまとめてあるように、この溶液の25℃における蒸発速度及び表面張力は比較例3と同じであり、粘度は185cpsであった。

以下実施例1と同様に静電紡糸装置を用いて繊維状物質を形成させた。

得られた繊維状物質の直径をSEMを用いて測定したところ、平均直径は $0.50\mu\text{m}$ と大きくなり、粒子状凸部の体積比率は5%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は35%であった。

実施例3

繊維状物質を形成するための固体ポリマーとして、ドコシルメタクリレート50部、エポキシエステル3002A（共栄社油脂製：ビスフェノールAポリオキシエチレン2モル付加物のジグリシジルエーテルへのアクリル酸付加物）25部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート10部、ポリメチルメタクリレート（住友化学製、スミベックスB MH0）15部の混合物を用い、これをイソプロピルアルコールとアセトニトリルとの混合溶媒（1：1、重量比）に溶解させて10%溶液を得た。得られた溶液の25℃における蒸発速度は234、表面張力は 21.5dyne/cm 、粘度は70cpsであった。

1、重量比）に溶解させて7%溶液を得た。得られた溶液の25℃における蒸発速度は208、表面張力は 25.5dyne/cm 、粘度は87cpsであった。

以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。

得られた繊維状物質の特性は表1にまとめているが、得られた繊維状物質の平均直径は $0.45\mu\text{m}$ であり、粒子状凸部の体積比率は4%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は81%であった。偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は 2.3×10^{-3} であった。

実施例5

繊維状物質を形成するためのポリマーとして、ポリエチレンテレフタレート（東洋紡製、RF500）を用い、これをフルオロイソプロピルアルコール、N,N-ジメチルホルムアミド及びイソブチルアルコールよりなる混合溶媒（18：32：50、重量比）に溶解させて6%溶液を得た。得られた溶液の10℃における蒸発速度は229、表面張力は 26.6dyne/cm 、粘度は105cpsであった。

光重合開始剤として、ベンゾインエチルエーテル 0.1g を 100g の上記溶液に加え、一様に溶解する迄かき混ぜた。

以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。次ぎに、この繊維状物質を高圧水銀灯（理工学社製、ULV-400P）により約1分間露光して、架橋処理を行った。

得られた繊維状物質の特性は表1にまとめているが、得られた繊維状物質の平均直径は $0.27\mu\text{m}$ であり、粒子状凸部の体積比率は0%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は90%であった。偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は 1.0×10^{-3} であった。更に、この繊維状物質の浸漬法による屈折率評価法で得られた屈折率は1.499であった。

実施例4

繊維状物質を形成するための固体ポリマーとして、ポリアクリロニトリル（SCIENTIFIC POLYMER PRODUCT 製）を用い、これをN,N-2-メチルホルムアルデヒドとアセトニトリルとの混合溶媒（1：

以下、実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を得た。

得られた繊維状物質の特性は表1にまとめているが、得られた繊維状物質の平均直径は $0.44\mu\text{m}$ であり、粒子状凸部の体積比率は6%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は82%であった。偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は 3×10^{-3} であった。

比較例5

繊維状物質を形成するためのポリマーとして、ドコシルメタクリレート75部、エポキシエステル3002A（共栄社油脂製：ビスフェノールAポリオキシエチレン2モル付加物のジグリシジルエーテルへのアクリル酸付加物）25部、光重合開始剤としてベンゾインエチルエーテルを10重量%溶解、含有させたペンタエリスリトールテトラアクリレート10部の混合物を用いた。

上記混合物を80℃に加温し液状にした上で攪拌混合した。この温度に保った状態で、同じく加温された静電紡糸装置を用いて流量 1.0cc/時 、ノ

ズル電圧25kV DC、で紡糸し繊維状物質を得た。

次いで、実施例3と同様にして該繊維状物質の架構処理を行った。

得られた繊維状物質の特性は表1にまとめているが、得られた繊維状物質の平均直径は $0.40\mu\text{m}$ であり、粒子状凸部の体積比率は0%であった。また、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の直径を持つ繊維状物質の割合は60%であった。偏光顕微鏡を用いて測定した繊維状物質の複屈折は 10×10^{-3} と極めて大きかった。

(発明の効果)

以上のように、静電紡糸法において紡糸液であるポリマー溶液の蒸発速度、表面張力及び粘度を調整することにより、実質的に無配向の平均直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の均一の超極細繊維状物質を得た。またこの超極細繊維状物質は、実質的に複屈折を生じないため、更に延伸してより超極細化された超極細繊維状物質を得ることも可能である。

得られた超極細繊維状物質は極めて有用であり、以下に示すような種々の分野に応用できる。

表 1

| | 単位 | 実施例 | | | | | 比較例 | | | | |
|--------------|-------------------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 繊維状物質 | | | | | | | | | | | |
| 平均直径 | μm | 0.20 | 0.45 | 0.27 | 0.45 | 0.44 | 0.31 | 0.60 | 0.30 | 0.50 | 0.40 |
| 0.5 μm 以下の割合 | % | 95 | 80 | 90 | 81 | 82 | — | 25 | — | 35 | 60 |
| 粒子状凸部の割合 | % | 4 | 5 | 0 | 0 | 6 | 40 | 5 | 45 | 5 | 0 |
| 複屈折 | ×10 ⁻³ | 1.2 | 1.3 | 1.0 | 2.3 | 3.0 | — | — | — | — | 10 |
| 屈折率 | | 1.515 | 1.515 | 1.499 | 1.53 | — | — | — | — | — | — |
| ポリマー溶液 | | | | | | | | | | | |
| 蒸発速度 | | 234 | 183 | 234 | 208 | 229 | 200 | 200 | 182 | — | — |
| 表面張力 | dyne/cm | 21.5 | 27.0 | 21.5 | 25.5 | 26.6 | 21.7 | 21.7 | 28.3 | — | — |
| 粘度 | cps | 70 | 64 | 70 | 87 | 105 | 67 | 170 | 35 | 185 | — |

(1) 液晶物質を含浸、浸透した繊維状集合体を主体とする被浸透性物体層を有する光散乱型液晶表示素子

これは、基本的には液晶物質分子の常光屈折率とその支持媒体である繊維状集合体を構成する繊維状物質の屈折率とを一致させ、液晶物質を浸透させた被浸透性物体層に電圧を印加して液晶物質分子の配向が崩うときには透明状態を表示し、電圧無印加のときには液晶物質分子の配向の乱れによる光散乱状態を表示するものである。

繊維状物質として、無配向性のかつ可視光線の波長以下の平均直径を有する超極細繊維状物質を用いることにより、上記屈折率の一致の程度を緩和し、かつ電圧印加時の透明性を格段に改善することができる。

(2) 光学的等方性透明材料

無配向性の、かつ可視光線の波長以下の平均直径を有する超極細繊維状物質は、マトリックス材料との屈折率の一致を厳密に合わさなくて

も該超極細繊維状物質とマトリックス材料との間で光散乱を生じず、また光の位相を変化させないために、光学部品としてのプラスチックレンズ、コンタクトレンズなどの光学的等方性透明光学部品の補強剤、柔軟性付与剤あるいは耐衝撃性付与剤等に応用することができる。

(3) その他

超極細繊維状物質は、上記の他に寸法安定性の優れた高強度繊維状物質、繊維状物質の表面を処理し酵素、微生物あるいは機能性官能基等を結合させて作成した、例えばバイオリアクターや医療材料として幅広い用途を持つ不織布や繊維状物質の材料として用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ本発明による超極細繊維状物質を作製する静電紡糸装置の例を示した略図である。

図中の符号はそれぞれ次の意味を持つ。

- 1 … 金属端子
- 2 … ノズル

- 3 … ポンプ
- 4 … ポリマー溶液
- 5 … 絶縁物よりなるチューブ
- 6 … 接地
- 7 … 高電圧発生装置
- 8 … ノズル先端
- 9 … 対向電極
- 10 … 超極細繊維状物質
- 11 … 繊維状集合体

b 351

File 351:Derwent WPI 1963-2008/UD=200851
(c) 2008 Thomson Reuters

e pn=jp 3167306

| Ref | Items | Index-term |
|-----|-------|----------------|
| E1 | 2 | PN=JP 3167304 |
| E2 | 2 | PN=JP 3167305 |
| E3 | 2 | *PN=JP 3167306 |
| E4 | 1 | PN=JP 3167307 |
| E5 | 1 | PN=JP 3167308 |
| E6 | 2 | PN=JP 3167309 |
| E7 | 1 | PN=JP 3167310 |
| E8 | 1 | PN=JP 3167311 |
| E9 | 2 | PN=JP 3167312 |

s e3

S1 2 PN='JP 3167306'

? t s1/9/1-2**Dialog eLink: Order File History**

1/9/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2008 Thomson Reuters. All rights reserved.

0005646583

WPI Acc no: 1991-256750/199135

XRAM Acc no: C1991-111422

Micro-fibrous material for light scattering liq. display element - in which material includes thermoplastic polymer e.g. polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, PVC, cellulose derivs., PMMA etc.

Patent Assignee: ICI JAPAN KK (ICIL)

Inventor: HITOMI C; HOSHIKAWA; KANEKO A

Patent Family (1 patents, 1 & countries)

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Update | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 3167306 | A | 19910719 | JP 1989302040 | A | 19891122 | 199135 | B |

Priority Applications (no., kind, date): JP 1989302040 A 19891122

Alerting Abstract JP A

Substance has ave. fibre dia. of up to 0.5 microns and is non-orientated. The polymer used as the micro-fibrous substance includes a thermoplastic polymer e.g. polyvinyl alcohol, polyvinyl butyral, PVC, cellulose derivs., PMMA, polycarbonate, polyacrylonitrile, polyamide, polyethylene terephthalate, polysulphone, polyether sulphone and polyetherimide. Conc'n. of the

polymer soln. is pref. less than 40%. Pref. 1-10% wt. of a photopolymerisation initiator e.g. benzoyl methylether and benzoyl n-butylether is used. The polymer soln. is spun using a static spinning device where the polymer is fed through a tube to a nozzle at a feed ratio 0.2-40 ml/hr. Electric charge applied to the nozzle is 5-45 kv.

USE/ADVANTAGE - The fibrous substance obtd. by static spinning process has ave. fibre dia. less than 0.5 microns and no double refraction. It is pref. used as light scattering type liq.-display element and reinforcing material of optical isotropic transparent parts. @(19pp Dwg.No.0/0)

Title Terms /Index Terms/Additional Words: MICRO; FIBRE; MATERIAL; LIGHT; SCATTERING; LIQUID; DISPLAY; ELEMENT; THERMOPLASTIC; POLYMER; POLYVINYL; ALCOHOL; BUTYRAL; PVC; CELLULOSE; DERIVATIVE; PMMA

Class Codes

| International Patent Classification | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|-------|----------|--------|--------------|
| IPC | Class Level | Scope | Position | Status | Version Date |
| D01D-0005/08 | A | I | L | R | 20060101 |
| D01D-0005/26 | A | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0006/14 | A | I | F | R | 20060101 |
| D04H-0001/42 | A | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/72 | A | I | L | R | 20060101 |
| D01D-0005/00 | C | I | L | R | 20060101 |
| D01D-0005/08 | C | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0006/02 | C | I | F | R | 20060101 |
| D04H-0001/42 | C | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/70 | C | I | L | R | 20060101 |

File Segment: CPI

DWPI Class: A18; A28; A32; A94; F01; L03

Manual Codes (CPI/A-N): A11-B15C; A12-L03; A12-S05E; F01-C; F01-C02; F01-E; F04-E; L03-D01D

Chemical Indexing

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0020 0031 0203 0209 0231 0374 0500 0535 0759 1279 1283 1285 1292 1309 1319 1462 1974 1992 2007 2066 2068 2475 2524 2553 2654 3011 3178 3312

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 038 04- 05- 061 062 063 072 074 076 077 081 082 141 143 144 147
151 153 155 157 158 163 166 169 170 171 231 232 233 244 245 252 27-
294 30& 415 481 506 511 546 575 59& 596 649 684 688 691

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication No. JP 3167306 A (Update 199135 B)

Publication Date: 19910719

EXTRA FINE FIBROUS SUBSTANCE

Assignee: I C I JAPAN, KK (ICIL)

Inventor: HITOMI CHIYOTSUGU

KANEKO AKINARI

HOSHIKAWA JUN

Language: JA

Application: JP 1989302040 A 19891122 (Local application)

Original IPC: D01D-5/26 D01F-6/14 D04H-1/42

Current IPC: D01D-5/00(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) D01D-

5/08(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) D01D-5/08(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) D01D-

5/26(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) D01F-6/02(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,F) D01F-

6/14(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F) D04H-1/42(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) D04H-

1/42(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) D04H-1/70(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) D04H-

1/72(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L)

Dialog eLink: [Order File History](#)

1/9/2

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2008 Thomson Reuters. All rights reserved.

0005069050 & & *Drawing available*

WPI Acc no: 1990-052644/199008

Monolithic integrated electronic circuit - has elements reducing injection of minority current and-or attenuating minority current propagation

Patent Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)

Inventor: CONZELMANN G; FIEDLER G; JOCHEN P; KAINER R

Patent Family (10 patents, 10 & countries)

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Update | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| DE 3924278 | A | 19900215 | DE 3827052 | A | 19880810 | 199008 | B |
| | | | DE 3924278 | A | 19890722 | | |
| WO 1990001801 | A | 19900222 | WO 1989DE510 | A | 19890802 | 199011 | E |
| EP 404863 | A | 19910102 | EP 1989908687 | A | 19890802 | 199102 | E |
| JP 3500473 | W | 19910131 | | | | 199111 | E |
| EP 645818 | A2 | 19950329 | EP 1989908687 | A | 19890802 | 199517 | E |
| | | | EP 1994119468 | A | 19890802 | | |
| EP 645818 | A3 | 19950830 | EP 1994119468 | A | 19890802 | 199614 | E |
| KR 168323 | B1 | 19981215 | KR 1990700748 | A | 19900410 | 200035 | E |

| | | | | | | | |
|-------------|----|----------|---------------|---|----------|--------|---|
| JP 3167306 | B2 | 20010521 | JP 1989508162 | A | 19890802 | 200130 | E |
| | | | WO 1989DE510 | A | 19890802 | | |
| EP 645818 | B1 | 20011121 | EP 1989908687 | A | 19890802 | 200176 | E |
| | | | EP 1994119468 | A | 19890802 | | |
| DE 58909881 | G | 20020103 | DE 58909881 | A | 19890802 | 200210 | E |
| | | | EP 1994119468 | A | 19890802 | | |

Priority Applications (no., kind, date): DE 3827052 A 19880810; DE 3924278 A 19890722

| Patent Details | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------------------------|-----|-----|------|--------------------------|---------------|--|
| Patent Number | Kind | Lan | Pgs | Draw | Filing Notes | | |
| DE 3924278 | A | DE | 11 | 12 | | | |
| WO 1990001801 | A | DE | | | | | |
| National Designated States,Original | JP KR US | | | | | | |
| Regional Designated States,Original | AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE | | | | | | |
| EP 404863 | A | EN | | | | | |
| Regional Designated States,Original | DE FR GB IT | | | | | | |
| EP 645818 | A2 | DE | 11 | 12 | Related to application | EP 1989908687 | |
| Regional Designated States,Original | DE FR GB IT | | | | | | |
| EP 645818 | A3 | EN | | | Related to patent | EP 404863 | |
| JP 3167306 | B2 | JA | 8 | | PCT Application | WO 1989DE510 | |
| | | | | | Previously issued patent | JP 03500473 | |
| | | | | | Based on OPI patent | WO 1990001801 | |
| EP 645818 | B1 | DE | | | Division of application | EP 1989908687 | |
| | | | | | Division of patent | EP 404863 | |
| Regional Designated States,Original | DE FR GB IT | | | | | | |
| DE 58909881 | G | DE | | | Application | EP 1994119468 | |
| | | | | | Based on OPI patent | EP 645818 | |

Alerting Abstract DE A

The circuit has external leads (01, 02) for the supply of operational voltage or current and/or for signal inputs and/or outputs. On the lines can be induced HF, a.c. voltage by external HF electromagnetic fields. The voltage amplitudes one of similar magnitude order, higher than the

instantaneous line potential.

Thus, at least one pn-junction (3), coupled to a line and blocked in the operational region, is polarised by the derived HF, a.c. voltage is polarised in forward direction within the range of negative half-waves to provide directional currents for injecting minority currents into the semiconductor material, surrounding the above mentioned pn-junction. A diode (5) prevents blocking in forward direction.

USE/ADVANTAGE - For powerful transmitted, with simple prevention of propagating minority current.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: MONOLITHIC; INTEGRATE; ELECTRONIC; CIRCUIT; ELEMENT; REDUCE; INJECTION; MINORITY; CURRENT; ATTENUATE; PROPAGATE

Class Codes

| International Patent Classification | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|-------|----------|--------|--------------|
| IPC | Class Level | Scope | Position | Status | Version Date |
| H01L-027/02 | | | Main | | "Version 7" |
| H01L-0021/331 | A | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0021/8222 | A | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0027/02 | A | I | | R | 20060101 |
| H01L-0027/06 | A | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0029/73 | A | I | F | R | 20060101 |
| H01L-0029/732 | A | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0021/02 | C | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0021/70 | C | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0027/02 | C | I | | R | 20060101 |
| H01L-0027/06 | C | I | L | R | 20060101 |
| H01L-0029/66 | C | I | F | R | 20060101 |

ECLA: H01L-027/02B4

File Segment: EPI;

DWPI Class: U11; U13

Manual Codes (EPI/S-X): U11-D03A6; U13-B01; U13-E

Original Publication Data by Authority

Germany

Publication No. DE 3924278 A (Update 199008 B)

Publication Date: 19900215

Elektronisches, monolithisch integriertes Geraet

Assignee: Robert Bosch GmbH, 7000 Stuttgart, DE (BOSC)

Inventor: Conzelmann, Gerhard, Dipl.-Phys., 7022 Leinfelden, DE

Kainer, Robert, Dr.-Ing., 7410 Reutlingen, DE

Fiedler, Gerhard, Dipl.-Ing. (FH), 7441 Neckartailfingen, DE

Jochen, Peter, Dipl.-Phys., 7410 Reutlingen, DE

Language: DE (11 pages, 12 drawings)

Application: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722 (Local application)

Original IPC: H01L-23/62 H01L-27/06

Current IPC: H01L-23/62 H01L-27/06

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Claim:

- 1. Elektronisches, monolithisch integriertes Gerat, zu dem von aussen Leitungen gefuhrt sind, wobei auf den Leitungen durch aussere hochfrequente elektromagnetische Felder, wie sie in der Umgebung starker Sender auftreten, hochfrequente Wechselspannungen influenziert werden mit Amplituden ahnlicher Grosseordnung und hoher als das momentan anliegende Leitungspotential, wodurch mindestens einer der mit der Leitung mittel- oder unmittelbar verbundenen und im Arbeitsbereich gesperrten pn-Uberrange durch die influenzierte hochfrequente Wechselspannung im Bereich negativer Halbwellen in Durchlassrichtung gepolt ist, wodurch Richtstrome entstehen, bzw. durch im elektronischen System selbst von Signalspannungen und/oder parasitaren Effekten an denselben pn-Uberrangen erzeugte Richtstrome, die Minoritatsstrome in das den betreffenden pn-Uberrang umgebende Halbleitermaterial hinein injizieren, die wenigstens teilweise von wenigstens einer der Komponenten der monolithisch integrierten Schaltung eingefangen werden und deren Arbeitspunkt verschieben, was zu einer Funktionsstörung des elektronischen Gerats fuhrt, **gekennzeichnet durch** Mittel zum Verhindern und/oder Reduzieren der Injektion des Minoritatsstroms und/oder zum Dampfen des sich ausbreitenden Minoritatsstroms und/oder zum Minimieren der Folgen einer minoritatsstrombedingten Störung des elektronischen Gerats (in bezug zur Funktion der Anlage).

Publication No. DE 58909881 G (Update 200210 E)

Publication Date: 20020103

Assignee: BOSCH GMBH ROBERT; DE (BOSC)

Language: DE

Application: DE 58909881 A 19890802 (Local application)

EP 1994119468 A 19890802 (Application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722
Related Publication: EP 645818 A (Based on OPI patent)
Original IPC: H01L-27/02(A)
Current IPC: H01L-27/02(A)

EPO

Publication No. EP 404863 A (Update 199102 E)

Publication Date: 19910102

**ELEKTRONISCHES, MONOLITHISCH INTEGRIERTES GERAT
MONOLITHICALLY INTEGRATED ELECTRONIC APPARATUS
APPAREIL ELECTRONIQUE INTEGRE MONOLITHIQUE**

Assignee: ROBERT BOSCH GMBH, Postfach 10 60 50, D-7000 Stuttgart 10, DE

Inventor: CONZELMANN, Gerhard, Wilhelmstr. 37, D-7022 Leinfelden-Oberaichen, DE

KAINER, Robert, Lutherstr. 6, D-7410 Reutlingen 11, DE

FIEDLER, Gerhard, Talstrasse 30, D-7441 Neckartailfingen, DE

JOCHEN, Peter, Heilbronner Str. 240, D-7410 Reutlingen, DE

Language: EN

Application: EP 1989908687 A 19890802 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

Designated States: (Regional Original) DE FR GB IT

Original IPC: H01L-27/02

Current IPC: H01L-27/02(A)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Original Abstract:

Lines are connected into said device from the outside, one of which at least (01, 02) is for supplying the electronical apparatus with operating voltage or operating current and/or at least one is for signal inputs and/or signal outputs. High-frequency alternating voltages can be influenced on said lines through external high-frequency electromagnetic fields, the amplitudes of said alternating voltages being similar to or greater than the momentarily applied line potential, whereby at least one (3) of the PN-junctions directly or indirectly connected to a line (01) and having a blocked operating area is polarized in the conducting direction in the area of the negative half-waves through the influenced high-frequency alternating voltage; rectified currents are thus generated, which inject minority currents into the semiconductor material surrounding the corresponding PN-junction (3), which are at least partially trapped by at least one of the components of the monolithically integrated circuit and whose operating point is shifted, which causes the electronic apparatus to malfunction. The momentary polarization of the closed PN-junction (3) in the conducting direction, occurring in the area of the negative half-waves of the influenced high-frequency alternating voltage, is thereby avoided by means of a diode (5) in the line system.

Publication No. EP 645818 A2 (Update 199517 E)

Publication Date: 19950329

**Elektronisches, monolithisch integriertes Geraet
Monolithically integrated electronic apparatus**

Appareil electronique integre monolithique

Assignee: ROBERT BOSCH GMBH, Postfach 30 02 20, D-70442 Stuttgart, DE (BOSC)

Inventor: Conzelmann, Gerhard, Dipl.-Phys., Wilhelmstrasse 37, D-70771 Leinfelden-Echterdingen, DE

Kainer, Robert, Dr.-Ing., Lutherstrasse 6, D-72770 Reutlingen, DE

Fiedler, Gerhard, Dipl.-Ing. (FH), Talstrasse 30, D-72666 Neckartailfingen, DE

Jochen, Peter, Dipl.-Phys., Heilbronner Strasse 240, D-72760 Reutlingen, DE

Language: DE (11 pages, 12 drawings)

Application: EP 1989908687 A 19890802 (Related to application)

EP 1994119468 A 19890802 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Designated States: (Regional Original) DE FR GB IT

Original IPC: H01L-27/02(A)

Current IPC: H01L-27/02(A)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Original Abstract:

An electronic, monolithically integrated device is proposed, to which lines are fed from outside, namely at least one (01, 02) for supplying the electronic device with operating voltage or operating current and/or at least one for signal inputs and/or signal outputs. On the lines, it is possible for high-frequency AC voltages to be influenced by external high-frequency electromagnetic fields, the amplitudes of which AC voltages are of similar order of magnitude and higher than the instantaneously applied line potential, as a result of which at least one (3) of the pn junctions, indirectly or directly connected to one line (01) and blocked in the working range, is forward-biased by the influenced high-frequency AC voltage in the negative half-cycle range, so that directional currents arise which inject minority currents into the semiconductor material surrounding the pn junction (3) in question, which minority currents are at least partly captured from at least one of the components of the monolithically integrated circuit and shift the working point thereof, which leads to destruction of the function of the electronic device. The instantaneous forward-biasing of the blocked pn junction (3) in the negative half-cycle range of the influenced high-frequency AC voltage is in this case prevented by means of a diode (5) in the line path.

Claim:

- 1. Integrierte Schaltung mit einem Substrat und einem pn-Uebergang, wobei der pn-Uebergang im Arbeitsbetrieb der Schaltung gesperrt ist und durch Störungen in Durchlassrichtung polbar ist und dann einen Minoritätsstrom in das Substrat injiziert, dadurch gekennzeichnet, dass eine Barriere (8) zum Rekombinieren des Minoritätsstroms vorgesehen ist, dass der pn-Uebergang der zeitweilig in Durchlassrichtung gepolt ist, von anderen Bauelementen durch die Barriere (8) getrennt ist, dass die Barriere (8) einen Transistor (81) aufweist, und dass eine Basis (82) des Transistors (81) derart angeordnet ist, dass durch den Minoritätsstrom die Basis des Transistors (81) ansteuerbar ist.

Publication No. EP 645818 A3 (Update 199614 E)

Publication Date: 19950830

Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)

Inventor: CONZELMANN G

KAINER R

FIEDLER G

JOCHEN P

Language: EN

Application: EP 1994119468 A 19890802 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Related Publication: EP 404863 A (Related to patent)

Original IPC: H01L-23/62(B) H01L-27/06(B)

Current IPC: H01L-23/62(B) H01L-27/06(B)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Publication No. EP 645818 B1 (Update 200176 E)

Publication Date: 20011121

Elektronisches, monolithisch integriertes Gerat

Monolithically integrated electronic apparatus

Appareil electronique integre monolithique

Assignee: ROBERT BOSCH GMBH, Postfach 30 02 20, 70442 Stuttgart, DE (BOSC)

Inventor: Conzelmann, Gerhard, Dipl.-Phys., Wikhelmstrasse 37, D-70771 Leinfelden-Echterdingen, DE

Kainer, Robert, Dr.-Ing., Lutherstrasse 6, D-72770 Reutlingen, DE

Fiedler, Gerhard, Dipl.-Ing. (FH), Talstrasse 30, D-72666 Neckartailfingen, DE

Jochen, Peter, Dipl.-Phys., Heilbronner Strasse 240, D-72760 Reutlingen, DE

Language: DE

Application: EP 1989908687 A 19890802 (Division of application)

EP 1994119468 A 19890802 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Related Publication: EP 404863 A (Division of patent)

Designated States: (Regional Original) DE FR GB IT

Original IPC: H01L-27/02(A)

Current IPC: H01L-27/02(A)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Claim:

1. Integrierte Schaltung mit einem Substrat (000), einem auf dem Substrat angeordneten pn-Übergang (3), wobei der pn-Übergang mit einem Anschlussfleck der integrierten Schaltung verbunden und im Arbeitsbetrieb der Schaltung gesperrt ist und durch Störungen in Durchlassrichtung polbar ist und dann einen Minoritätsstrom in das Substrat injiziert, einer Barriere (8) zum Rekombinieren des Minoritätsstroms wobei der pn-

Übergang (3) von anderen Bauelementen (44) der integrierten Schaltung durch die Barriere (8) getrennt ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Barriere (8) einen Transistor (81) mit Basis (82), Emitter (83) und Kollektor (84) aufweist, dass für den Transistor (81) eine an einen Betriebsspannungsanschluss verbundene Emitterzone (83) in eine Epitaxiezone (100) eingebracht ist, dass die Epitaxiezone (100) auf dem Substrat (000) angeordnet ist, dass der Kollektor des Transistors (81) durch das Substrat (000) oder eine als ohmscher Substratkontakt wirkende Zone (84) gebildet ist, um den in das Substrat fließenden Minoritätsstrom abzusaugen, und dass die Basis (82) in die Epitaxiezone (100) eingebracht und über einen ohmschen Widerstand (85) beziehungsweise über die Anschlusszone (003) und eine Stromquelle (86) mit dem auf Massepotential legbaren Anschlussfleck (01) verbunden ist.

1. Integrated circuit having a substrate (000), having a pn junction (3) arranged on the substrate, where the pn junction is connected to a pad of the integrated circuit and is reverse-biased during working operation of the circuit and can be forward-biased by interference and then injects a minority current into the substrate, having a barrier (8) for recombining the minority current, the pn junction (3) being isolated from other components (44) of the integrated circuit by the barrier (8), **characterized in that** the barrier (8) has a transistor (81) having base (82), emitter (83) and collector (84), **in that**, for the transistor (81), an emitter zone (83) connected to an operating voltage connection is introduced into an epitaxial zone (100), **in that** the epitaxial zone (100) is arranged on the substrate (000), **in that** the collector of the transistor (81) is formed by the substrate (000) or a zone (84) acting as an ohmic substrate contact, in order to extract the minority current flowing into the substrate, and **in that** the base (82) is introduced into the epitaxial zone (100) and is connected via an ohmic resistor (85) or via the connection zone (003) and a current source (86) to the pad (01), which can be put at earth potential.

1. Circuit integre comprenant un substrat (000), une jonction pn (3) installée sur le substrat,
 - la jonction pn étant reliée à une surface de branchement du circuit integre, et bloquée dans la plage de fonctionnement du circuit en étant polarisable dans le sens passant par les parasites, cette jonction injectant alors un courant minoritaire dans le substrat,
 - une barrière (8) pour recombiner le courant minoritaire, la jonction pn (3) étant séparée des autres composants (44) du circuit integre, par la barrière (8),

caracterise en ce que

- la barrière (8) comporte un transistor (81) ayant une base (82), un émetteur (83) et un collecteur (84), pour le transistor (81), il est prévu une zone d'émetteur (83)

- reliee au branchement de tension de fonctionnement dans une zone epitaxiale (100),
- o la zone epitaxiale (100) est prevus sur le substrat (000) le collecteur du transistor (81) est forme par le substrat (000) ou par une zone (84) fonctionnant comme un contact ohmique de substrat pour aspirer le courant minoritaire passant dans le substrat, et
 - o la base (82) est prevue dans la zone epitaxiale (100) et est reliee, par l'intermediaire d'une resistance ohmique (85) ou par la zone de branchement (003) et une source de courant (86), a la surface de branchement (01) mise au potentiel de la masse.

Japan

Publication No. JP 3500473 W (Update 199111 E)

Publication Date: 19910131

Language: JA

Priority: DE 3827052 A 19880810

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Publication No. JP 3167306 B2 (Update 200130 E)

Publication Date: 20010521

Assignee: BOSCH GMBH ROBERT (BOSC)

Inventor: CONZELMANN G

KAINER R

FIEDLER G

JOCHEN P

Language: JA (8 pages)

Application: JP 1989508162 A 19890802 (Local application)

WO 1989DE510 A 19890802 (PCT Application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Related Publication: JP 03500473 A (Previously issued patent)

WO 1990001801 A (Based on OPI patent)

Original IPC: H01L-21/8222(A) H01L-21/331(B) H01L-27/06(B) H01L-29/73(B)

Current IPC: H01L-21/8222(A) H01L-21/331(B) H01L-27/06(B) H01L-29/73(B)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Korea

Publication No. KR 168323 B1 (Update 200035 E)

Publication Date: 19981215

Assignee: BOSCH GMBH ROBERT; DE (BOSC)

Language: KO

Application: KR 1990700748 A 19900410 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Original IPC: H01L-27/02(A)

Current IPC: H01L-21/02(R,A,I,M,JP,20060101,20051220,C,L) H01L-

21/331(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01L-21/70(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L)

H01L-21/8222(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01L-

27/02(R,I,M,EP,20060101,20051008,A) H01L-27/02(R,I,M,EP,20060101,20051008,C) H01L-

27/06(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L) H01L-27/06(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,L)

H01L-29/66(R,I,M,JP,20060101,20051220,C,F) H01L-29/73(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,F)

H01L-29/732(R,I,M,JP,20060101,20051220,A,L)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

WIPO

Publication No. WO 1990001801 A (Update 199011 E)

Publication Date: 19900222

MONOLITHICALLY INTEGRATED ELECTRONIC APPARATUS

Assignee: ROBERT BOSCH GMBH, DE

Inventor: CONZELMANN, GERHARD, DE

KAINER, ROBERT, DE

FIEDLER, GERHARD, DE

JOCHEN, PETER, DE

Language: DE

Application: WO 1989DE510 A 19890802 (Local application)

Priority: DE 3827052 A 19880810

DE 3924278 A 19890722

Designated States: (National Original) JP KR US

(Regional Original) AT BE CH DE FR GB IT LU NL SE

Original IPC: H01L-27/02

Current IPC: H01L-27/02(A)

Current ECLA class: H01L-27/02B4

Original Abstract:

Lines are connected into said device from the outside, one of which at least (01, 02) is for supplying the electronical apparatus with operating voltage or operating current and/or at least one is for signal inputs and/or signal outputs. High-frequency alternating voltages can be influenced on said lines through external high-frequency electromagnetic fields, the amplitudes of said alternating voltages being similar to or greater than the momentarily applied line potential, whereby at least one (3) of the PN-junctions directly or indirectly connected to a line (01) and having a blocked operating area is polarized in the conducting direction in the area of the negative half-waves through the influenced high-frequency alternating voltage; rectified currents are thus generated, which inject minority currents into the semiconductor material surrounding the corresponding PN-junction (3), which are at least partially trapped by at least one of the components of the monolithically integrated circuit and whose operating point is shifted, which causes the electronic apparatus to malfunction. The momentary polarization of the closed PN-junction (3) in the conducting direction, occurring in the area of the negative half-waves of the

influenced high-frequency alternating voltage, is thereby avoided by means of a diode (5) in the line system.

? e pn=jp 9217232

| Ref | Items | Index-term |
|-----|-------|----------------|
| E1 | 1 | PN=JP 92172312 |
| E2 | 1 | PN=JP 92172319 |
| E3 | 1 | *PN=JP 9217232 |
| E4 | 1 | PN=JP 92172320 |
| E5 | 1 | PN=JP 92172321 |
| E6 | 1 | PN=JP 92172325 |
| E7 | 1 | PN=JP 92172327 |
| E8 | 1 | PN=JP 92172328 |
| E9 | 1 | PN=JP 9217233 |
| E10 | 1 | PN=JP 92172334 |
| E11 | 1 | PN=JP 92172337 |
| E12 | 1 | PN=JP 92172338 |
| E13 | 1 | PN=JP 92172339 |
| E14 | 1 | PN=JP 9217234 |
| E15 | 1 | PN=JP 92172340 |
| E16 | 1 | PN=JP 92172341 |
| E17 | 1 | PN=JP 92172342 |
| E18 | 1 | PN=JP 92172343 |
| E19 | 1 | PN=JP 92172344 |
| E20 | 1 | PN=JP 92172345 |
| E21 | 1 | PN=JP 92172346 |
| E22 | 1 | PN=JP 92172347 |
| E23 | 1 | PN=JP 92172348 |
| E24 | 1 | PN=JP 9217235 |
| E25 | 1 | PN=JP 92172350 |
| E26 | 1 | PN=JP 92172351 |
| E27 | 1 | PN=JP 92172352 |
| E28 | 1 | PN=JP 92172353 |
| E29 | 1 | PN=JP 92172354 |
| E30 | 1 | PN=JP 92172356 |
| E31 | 1 | PN=JP 92172357 |
| E32 | 1 | PN=JP 92172358 |
| E33 | 1 | PN=JP 92172359 |
| E34 | 1 | PN=JP 9217236 |
| E35 | 1 | PN=JP 92172360 |
| E36 | 1 | PN=JP 92172361 |
| E37 | 1 | PN=JP 92172362 |
| E38 | 1 | PN=JP 92172363 |
| E39 | 1 | PN=JP 92172364 |
| E40 | 1 | PN=JP 92172365 |
| E41 | 1 | PN=JP 92172366 |
| E42 | 1 | PN=JP 92172367 |
| E43 | 1 | PN=JP 92172368 |
| E44 | 1 | PN=JP 9217237 |
| E45 | 1 | PN=JP 92172377 |

E46 1 PN=JP 92172378
 E47 1 PN=JP 9217238
 E48 1 PN=JP 92172380
 E49 1 PN=JP 9217239
 E50 1 PN=JP 92172393

Enter P or PAGE for more

? s e3

S2 1 PN='JP 9217232'

? t s2/9

Dialog eLink: Order File History

2/9/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2008 Thomson Reuters. All rights reserved.

0008352847

WPI Acc no: 1997-466459/199743

XRAM Acc no: C1997-148501

Biodegradable splitting composite fibre, - comprises polyester copolymer of lactic acid and crystalline biodegradable polymer

Patent Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN); JAPAN VILENE CO LTD (NIVL)

Inventor: KAKIZAWA Y; TAKI H

Patent Family (2 patents, 1 & countries)

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Update | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 9217232 | A | 19970819 | JP 199625296 | A | 19960213 | 199743 | B |
| JP 3756233 | B2 | 20060315 | JP 199625296 | A | 19960213 | 200620 | E |

Priority Applications (no., kind, date): JP 199625296 A 19960213

Patent Details

| Patent Number | Kind | Lan | Pgs | Draw | Filing Notes | |
|---------------|------|-----|-----|------|--------------------------|-------------|
| JP 9217232 | A | JA | 15 | 1 | | |
| JP 3756233 | B2 | JA | 22 | | Previously issued patent | JP 09217232 |

Alerting Abstract JP A

The fibre comprises a copolymer (CO) of polyester of lactic acid and a crystalline biodegradable polymer (BP). (CO) has recurring unit of lactic acid component (A), a dicarboxylic acid component (B) and a diol component (C), and has m.pt. of 110-190 °C.. Also claimed is the fibrous sheet (FS) containing fibre.

USE - The fibre is used for agricultural use.

ADVANTAGE - The fibre has good biodegradability as well as good storability, giving no pollution to environmental conditions. The fibre has low heat generation in burning it, and slight amount of odour.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: BIODEGRADABLE; SPLIT; COMPOSITE; FIBRE; COMPRISE; POLYESTER; COPOLYMER; LACTIC; ACID; CRYSTAL; POLYMER

Class Codes

| International Patent Classification | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|-------|----------|--------|--------------|
| IPC | Class Level | Scope | Position | Status | Version Date |
| C08L-0101/16 | A | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0006/62 | A | I | F | R | 20060101 |
| D01F-0006/84 | A | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0008/14 | A | I | F | B | 20060101 |
| D01F-0008/14 | A | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/42 | A | I | L | B | 20060101 |
| D04H-0001/42 | A | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/54 | A | I | L | B | 20060101 |
| D04H-0001/54 | A | I | L | R | 20060101 |
| C08L-0101/00 | C | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0006/62 | C | I | F | R | 20060101 |
| D01F-0006/84 | C | I | L | R | 20060101 |
| D01F-0008/14 | C | I | L | B | 20060101 |
| D01F-0008/14 | C | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/42 | C | I | L | B | 20060101 |
| D04H-0001/42 | C | I | L | R | 20060101 |
| D04H-0001/54 | C | I | L | B | 20060101 |
| D04H-0001/54 | C | I | L | R | 20060101 |

File Segment: CPI

DWPI Class: A23; A97; F04

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E02; A09-A07; A12-S05A; A12-S05B; A12-W04; F01-D04; F01-E07; F03-C

Specific Compound Numbers: R00009; R00009

Derwent Chemistry Resource Numbers: (Linked) 7447-DIS; 7447; 7447

Key Word Indexing

1 7447-DIS

Polymer Indexing

(01)

001 018; G2108 D01 D11 D10 D50 D60 D83 F27 F26 F36 F35 R00009-R 7447-R;
G1343-R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00; G1025-R G0997 D01 F28 F26;

H0033 H0011; P0839-R F41 D01 D63; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070;
 S9999 S1581; L9999 L2391; L9999 L2108 L2095; M9999 M2108 M2095; S9999
 S1230 S1229 S1070; L9999 L2528 L2506; L9999 L2186-R
 002 018; ND01; Q9999 Q6702-R; B9999 B3532 B3372; B9999 B4499 B4466; B9999
 B3543; K9950; N9999 N7283; K9745-R
 003 018; B9999 B5607 B5572; N9999 N6962-R; B9999 B5005 B4977 B4740; B9999
 B3021 B3010; N9999 N6177-R
 004 018; D01 D60 F37 F35 F38; C999 C102 C000; C999 C306
 005 018; D61-R Gm; C999 C102 C000; C999 C306
 006 018; D01 D22-R F47 D42; C999 C102 C000; C999 C306
 007 018; D01 F73; C999 C102 C000; C999 C306
 008 018; D01 D63 F53; C999 C102 C000; C999 C306
 009 018; D01 D10-R D60 F36 F35 F37 F38; C999 C102 C000; C999 C306
 (02)
 001 018; D10-R; P0839-R F41 D01 D63; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070;
 S9999 S1581; S9999 S1230 S1229 S1070
 002 018; P0760 P0635 P0839 H0260 F41 F70 D01 D63; H0011-R; S9999 S1581;
 S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070; S9999 S1230 S1229 S1070
 003 018; B9999 B3021 B3010; B9999 B4795 B4773 B4740; N9999 N6962-R; N9999
 N6177-R
 004 018; ND01; Q9999 Q6702-R; B9999 B3532 B3372; B9999 B4499 B4466; B9999
 B3543; K9950; N9999 N7283; K9745-R
 (03)
 001 018; G2108 D01 D11 D10 D50 D60 D83 F27 F26 F36 F35 R00009-R 7447-R;
 H0000; H0011-R; S9999 S1581; S9999 S1070-R; S9999 S1161-R S1070;
 P0839-R F41 D01 D63
 002 018; ND01; Q9999 Q6702-R; B9999 B3532 B3372; B9999 B4499 B4466; B9999
 B3543; K9950; N9999 N7283; K9745-R
 003 018; B9999 B5607 B5572; B9999 B5312 B5298 B5276

Original Publication Data by Authority

Japan

Publication No. JP 9217232 A (Update 199743 B)

Publication Date: 19970819

**BIODEGRADABLE CONJUGATE SPLITTABLE FIBER AND FIBROUS SHEET
 USING THE SAME**

Assignee: DAINIPPON INK & CHEM INC (DNIN)

JAPAN VILENE CO LTD (NIVL)

Inventor: KAKIZAWA YASUTOSHI

TAKI HISAFUMI

Language: JA (15 pages, 1 drawings)

Application: JP 199625296 A 19960213 (Local application)

Original IPC: D01F-8/14(A) D01F-6/62(B) D01F-6/84(B) D04H-1/42(B) D04H-1/54(B)

Current IPC: C08L-101/00(R,A,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) C08L-

101/16(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L) D01F-6/62(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,F)

D01F-6/62(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,F) D01F-6/84(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L)

D01F-6/84(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) D01F-8/14(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L)

D01F-8/14(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) D04H-1/42(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L)
D04H-1/42(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) D04H-1/54(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L)
D04H-1/54(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L)

Publication No. JP 3756233 B2 (Update 200620 E)

Publication Date: 20060315

Language: JA (22 pages)

Application: JP 199625296 A 19960213 (Local application)

Related Publication: JP 09217232 A (Previously issued patent)

Original IPC: D01F-8/14(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,F) D04H-
1/42(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,L) D04H-1/54(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,L)

Current IPC: C08L-101/00(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) C08L-
101/16(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L) D01F-6/62(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,F)
D01F-6/62(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,F) D01F-6/84(R,I,M,JP,20060101,20060310,A,L)
D01F-6/84(R,I,M,JP,20060101,20060310,C,L) D01F-8/14(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,F)
D01F-8/14(B,I,H,JP,20060101,20060223,C,L) D04H-1/42(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,L)
D04H-1/42(B,I,H,JP,20060101,20060223,C,L) D04H-1/54(B,I,H,JP,20060101,20060223,A,L)
D04H-1/54(B,I,H,JP,20060101,20060223,C,L)

logoff y